

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 avril 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/33034 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C11D 3/22

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03210

(22) Date de dépôt international :
17 octobre 2001 (17.10.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/13334 18 octobre 2000 (18.10.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HAR-
RISON, Ian [GB/FR]; 69, avenue Maurice Berteaux,
F-78300 POISSY (FR). AUBAY, Eric [FR/FR]; 11er rue
de Metz, F-94170 LE PERREUX-sur-MARNE (FR).

(74) Mandataire : FABRE, Madeleine-France; RHODIA
SERVICES, Direction de la Prop. Indust., 40, rue de la
Haie-Coq, F-93306 AUBIERVILLE CÉDEX (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ANIONIC POLYSACCHARIDE COMPOSITION FOR TEXTILE CARE

(54) Titre : COMPOSITION A BASE DE POLYSACCHARIDE ANIONIQUE POUR LE SOIN DU LINGE

(57) Abstract: The invention concerns a composition for cotton textile care in particular, comprising an anionic polysaccharide (in particular anionic polygalactomannan) having a mole weight higher than 250000. The composition can be a solid or liquid detergent formulation, a liquid rinsing and/or softening formulation, a drying additive contacted with wet textile in a dry textile, an aqueous ironing formulation, a prespotting washing additive deposited on the textile before a washing operation.

(57) Abrégé : Composition pour le soin du linge ("textile care") à base de coton notamment, comprenant un polysaccharide anio-
nique (polygalactomannane anionique notamment) de masse molaire en poids supérieure à 250 000. La composition peut être une
formulation détergente solide ou liquide, une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide, un additif de séchage mis en contact
avec le linge humide dans un sèche-linge, une formulation aqueuse de repassage, un additif de lavage ("prespotter") déposé sur le
linge sec préalablement à une opération de lavage.

WO 02/33034 A1

COMPOSITION A BASE DE POLYSACCHARIDE ANIONIQUE POUR LE SOIN DU LINGE

5

La présente invention a pour objet une composition comprenant un polysaccharide anionique pour le soin des articles en fibres textiles ("textile care"), à base de coton notamment, colorés en particulier.

On entend par soin des articles en fibres textiles, du linge en particulier, 10 la protection de ces derniers vis-à-vis de phénomènes de dégradation physique ou chimique, notamment la protection des couleurs des articles colorés, et/ou l'apport à ceux-ci de bénéfices comme des propriétés d'adoucissage et/ou d'antifroissage.

Le nettoyage du linge en machine conduit à une dégradation physique et 15 chimique des fibres et tout particulièrement des fibres de coton. L'alcalinité délivrée par les détergents ainsi que certains composés spécifiques comme les substances oxydantes (perborate, percarbonate) ou certains enzymes peuvent être à l'origine de la dégradation chimique des fibres de coton. Mais c'est généralement la conjonction des actions chimiques et mécaniques qui conduit à 20 une dégradation des fibres. L'action mécanique est produite lors du lavage, du rinçage, de l'essorage ou du séchage, lorsque ce dernier a lieu dans un sèche-linge. Cette dégradation des fibres conduit à la formation de fibrilles à la surface du textile qui donnent finalement une perte d'éclat des textiles colorés. Cette dégradation induit également une diminution de la résistance du textile qui a 25 l'extrême peut conduire à un déchirement des tissus. Cette dégradation des textiles peut être évaluée quantitativement soit par une perte des couleurs des textiles colorés ou par une diminution de l'énergie de rupture du textile. Il est en général nécessaire de procéder à 10 à 20 lavages cumulés en machine pour percevoir ce type de dégradation.

30 Le nettoyage en machine lave linge qui comporte systématique une opération d'essorage conduit également à un linge froissé qui est accentué lors du séchage, notamment par la formation de liaisons hydrogènes inter-fibres. Une opération de repassage est donc nécessaire pour obtenir un aspect présentable du linge.

35 Afin de réduire la dégradation des fibres lors du lavage ou du rinçage, les fournisseurs de produits chimiques ou de détergents ont eu recours à des modifications de formules détergentes ou à l'utilisation de certains additifs spécifiques.

On peut citer en particulier des détergents ne comprenant pas de système oxydant, mais qui présentent des capacités de nettoyage diminuées.

Des composés à base de silicone ont également été utilisés et en particulier des silicones aminés (US-A-4,585,563 ; WO 92/07927 ; WO 98/39401).

5 La demanderesse a trouvé que l'utilisation, dans des compositions pour le traitement des articles en fibres textiles notamment à base de coton, colorés en particulier, de certains polysaccharides anioniques de haute masse moléculaire solubles dans les conditions d'usage ("working conditions") en milieu aqueux ou humide desdites compositions, permettait d'éviter la
10 dégradation de ces articles, permettait de protéger les couleurs et/ou apportait à ceux-ci des propriétés d'antifroissage et/ou d'adoucissage.

De telles compositions peuvent être notamment des compositions pour le lavage et/ou le rinçage et/ou l'adoucissage du linge, pour le détachage du linge avant lavage ("prespotting"), pour le séchage du linge humide en sèche-
15 linge ou pour le repassage du linge.

Un premier objet de l'invention consiste en une composition pour le soin des articles en fibres textiles ("fabric care"), caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polysaccharide anionique de masse molaire en poids supérieure à 250 000, de préférence supérieure à 500 000,
20 dont le squelette natif est un polysaccharide formé

* d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes

* et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou anhydrohexose neutre ou anionique

25 les unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses dudit polysaccharide anionique étant substituées ou modifiées par au moins un groupe anionique ou anionisable au pH d'utilisation de ladite composition, le degré de substitution ou de modification DSi des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses par ledit ou lesdits groupes anioniques ou anionisables allant
30 de 0,1 à moins de 3, de préférence de 0,2 à 2,5.

La masse molaire en poids desdits polysaccharides anioniques peut aller jusqu'à 2 000 000.

La masse molaire en poids Mw desdits polysaccharides anioniques peut être mesurée par chromatographie par exclusion de taille. La mesure est effectuée
35 dans l'eau à pH 9-10 contenant 0.1 M de LiCl et 2/10000 de N₃Na.

La masse molaire en poids Mw est établie de manière connue directement par l'intermédiaire des valeurs de diffusion de la lumière.

Le degré de substitution ou de modification D_{Si} correspond au nombre moyen de fonctions hydroxyles des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses substituées ou modifiées par ledit ou lesdits groupes anioniques ou anionisables, par unité anhydrohexose et/ou anhydropentose.

5 Lesdits groupes ioniques ou ionisables sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ledit polysaccharide anionique peut présenter en outre au moins un groupe non-ionique.

10 Lesdits groupes non-ioniques sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-.

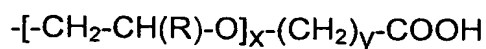
La présence de tels groupes est exprimée en nombre de moles de substitution MS, c'est-à-dire en nombre moyen de moles de précurseur dudit substituant non-ionique ayant réagi par unité anhydrohexose et/ou anhydropentose.

15 Si ledit précurseur n'est pas apte à former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'alkylation par exemple), le degré de substitution ou de modification par l'ensemble des groupes anioniques ou anionisables et non-ioniques est inférieur à 3 par définition.

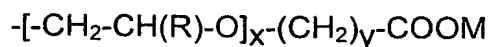
20 Si ledit précurseur est susceptible de former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'hydroxyalkylation par exemple), le nombre de moles de substitution MS n'est théoriquement pas limité ; il peut par exemple aller jusqu'à 6, de préférence jusqu'à 2.

Parmi les groupes anioniques ou anionisables on peut mentionner ceux contenant une ou plusieurs fonctions carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate, 25 phosphonate ...

On peut mentionner en particulier ceux de formule



ou



30 où :

R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

x est un nombre entier allant de 0 à 5,

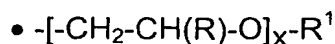
y est un nombre entier allant de 0 à 5,

35 M représente un métal alcalin.

On peut citer tout particulièrement les groupements carboxy -COO⁻Na⁺ lié directement à un atome de carbone du squelette sucre, carboxy méthyle (sel de

sodium) $-\text{CH}_2\text{-COO}^-\text{Na}^+$ lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison $-\text{O}-$.

Parmi les groupements non-ioniques on peut mentionner ceux de formule :



5 où :

R est un atome d'hydrogène ou radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

x est un nombre entier allant de 0 à 5,

R^1 représente :

- 10 . un atome d'hydrogène
- . un radical alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome oxygène et/ou azote, cycloalkyle, aryle, arylalkyle, contenant de 6 à 12 atomes de carbone,
- . un radical $-(\text{CH}_2)_y\text{-COOR}^2$
- 15 . un radical $-(\text{CH}_2)_y\text{-CN}$
- . un radical $-(\text{CH}_2)_y\text{-CONHR}^2$

R^2 représentant un radical alkyle, aryle ou arylalkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone, et

y est un nombre entier allant de 0 à 5

- 20 • $-\text{CO-NH-R}^1$

R^1 ayant la définition donnée ci-dessus,

lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison $-\text{O}-$.

On peut citer tout particulièrement les groupements :

- 25 . méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle, phényle, benzyle, liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison éther, ester, amide ou uréthane,
- . cyanoéthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison $-\text{O}-$.

- 30 Les unités hexoses (semblables ou différentes) de la chaîne principale du squelette natif peuvent être des unités D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose ...

Les unités pentoses et/ou hexoses (semblables ou différentes) neutres ou anioniques des ramifications du squelette natif peuvent être des unités

- 35 D-xylose ..., L- ou D-arabinose, D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose ..., acide D-glucuronique, acide D-galacturonique, acide D-mannuronique ...

A titre d'exemples de squelette natif, on peut mentionner les galactomannanes, les galactoglucomannanes, les xyloglucanes, les gommes xanthanes, les scleroglucannes, les succinoglycanes, les rhamsans, les gommes welan ...

5 D'une manière préférentielle, le squelette natif est un galactomannane. Les galactomannanes sont des macromolécules comportant une chaîne principale d'unités D-mannopyranose liées en position $\beta(1-4)$ substituée par des unités D-galactopyranose en position $\alpha(1-6)$. Parmi ceux-ci, on peut mentionner les gommes de guar, de caroube, de tara.

10 D'une manière toute préférentielle, le squelette natif est une gomme de guar. Les gommes de guar présentent un rapport mannose/galactose de 2.

Les polysaccharides anioniques selon l'invention peuvent être obtenus de manière connue.

Ce sont pour la plupart des produits du commerce.

15 A titre d'exemples de polysaccharides anioniques selon l'invention, on peut mentionner :

- les carboxyméthyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle guar,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle galactomannanes, en particulier les
- 20 carboxyméthyle hydroxypropyle guar.

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé pour soigner les articles en fibres textiles, par traitement de ces derniers à l'aide d'une composition, en milieu aqueux ou humide, comprenant au moins un polysaccharide anionique selon l'invention.

25 Un troisième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition pour le traitement des articles en fibres textiles en milieu aqueux ou humide d'au moins un polysaccharide anionique selon l'invention, comme agent de soin pour les articles textiles.

30 La forme de la composition et les conditions d'usage (ou de traitement) peuvent être multiples.

Ladite composition peut se présenter

- * sous forme d'un solide (poudre, granulés, tablettes ...) ou d'une dispersion ou d'une solution aqueuse concentrée, mis en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau ;
- 35 * sous forme d'une dispersion ou d'une solution aqueuse concentrée préalablement déposée sur les articles secs à traiter avant dilution dans l'eau ;

- * sous forme d'une dispersion ou d'une solution aqueuse à déposer directement sur les articles secs à traiter sans dilution ou d'un support solide (bâton) comprenant ledit polysaccharide anionique, à appliquer directement sur les articles secs à traiter ;
- 5 * sous forme d'un support solide insoluble comprenant ledit polysaccharide anionique mis en contact directement avec les articles à traiter à l'état humide.

Ainsi la composition de l'invention peut être :

- 10 - une formulation détergente solide ou liquide susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
- un matériau solide, textile notamment, comprenant ledit polysaccharide anionique, destiné à être mis en contact avec les articles humides dans un sèche-linge (ledit matériau solide est appelé ci-après "additif de séchage") ;
- 15 - une formulation aqueuse de repassage ;
- un additif de lavage ("prespotter") destiné à être déposé sur les articles secs préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit polysaccharide anionique
- 20 (ledit additif est appelé ci-après "additif de lavage").

La composition de l'invention est particulièrement bien adaptée au soin du linge, notamment à base coton, en particulier contenant au moins 35% de coton. Elle est tout particulièrement adaptée au soin du linge coloré.

25 Les polysaccharides anioniques selon l'invention sont solubles dans les conditions d'usage ("working conditions") en milieu aqueux ou humide de ladite composition.

Lesdits polysaccharides anioniques sont considérés comme solubles lorsque plus de 50%, de préférence plus de 70% de leurs poids sont solubles dans le milieu aqueux ou humide d'utilisation de la composition de l'invention, c'est-à-dire notamment dans les conditions de température et de pH dudit milieu.

Le pH d'utilisation de la composition de l'invention peut aller d'environ 2 à environ 12, selon l'usage recherché.

Lorsqu'il s'agit :

- 35 - d'une formulation détergente, le pH du bain lessiviel est généralement de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5 ;
- d'une formulation rinçante et/ou adoucissante, le pH du bain de rinçage et/ou d'adoucissage est généralement de l'ordre 2 à 8 ;

- d'un additif de séchage, le pH à considérer est celui de l'eau résiduelle, qui peut être de l'ordre 2 à 9 ;
- d'une formulation aqueuse de repassage, le pH de ladite formulation est généralement de l'ordre 5 à 9 ;
- 5 - d'un additif de lavage ("prespotter"), le pH à considérer est celui du pH du bain lessiviel de l'opération suivante de lavage, à savoir de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5.

La quantité de polysaccharide anionique présente dans la composition de soin selon l'invention peut aller de 0,05 à 10% en sec du poids de ladite composition en sec, et ce en fonction de l'application recherchée.

Ainsi, ledit polysaccharide anionique (PA) peut être mis en œuvre comme suit :

% de (PA) (en sec)	dans une composition de soin selon l'invention utilisée comme
0,05 – 5 de préférence 0,1 – 3	formulation détergente
0,05 – 3 de préférence 0,1 – 2	formulation de rinçage et/ou adoucissage
0,05 – 10	additif de séchage
0,05 – 10 de préférence 0,1 – 5	formulation de repassage
0,05 – 10 de préférence 0,1 – 5	additif de lavage

D'autres constituants peuvent être présents, à côté du polysaccharide anionique, dans la composition de soin selon l'invention. Ladite composition peut contenir au moins un agent tensioactif et/ou un additif de détergence et/ou de rinçage et/ou d'adoucissage des articles en fibres textiles et/ou un support solide (textile notamment) dudit polysaccharide anionique.

La nature de ces constituants est fonction de l'usage recherché de ladite composition.

Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une formulation détergente, pour le lavage du linge, celle-ci comprend généralement :

- au moins un agent tensioactif naturel et/ou synthétique,
- au moins un adjuvant de détergence ("builder")
- éventuellement un agent ou un système oxydant,
- 25 - et une série d'additifs spécifiques.

La formulation détergente peut comprendre des agents tensioactifs en une quantité correspondant à environ 3 à 40% en poids par rapport à la formulation détergente, agents tensioactifs tels que

Agents tensioactifs anioniques

- 5 . les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_{8-20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout
- 10 particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en $C_{14}-C_{16}$;
- . les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_5-C_{24} , de préférence en $C_{10}-C_{18}$, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs
- 15 dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
- . les alkylamides sulfatés de formule $RCNHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition
- 20 que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$, les alkylbenzènesulfonates en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates, les acides
- 25 polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une
- 30 alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...) ;

Agents tensioactifs non-ioniques

- . les alkylphénols polyoxyalkylés (polyoxyéthylés, polyoxypropylés, polyoxybutylés) dont le substituant alkyle est en C_6-C_{12} et contenant de 5 à
- 35 25 motifs oxyalkylés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
- . les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;

- . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy. ;
 - . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
 - . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
 - . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
 - . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
 - . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀ ;
 - . les acides gras éthoxylés ;
 - . les amides gras éthoxylés ;
 - . les amines éthoxylées.
- 20 Agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques
- . les alkyl diméthylbétaïnes, les alkylamidopropyl diméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ;
 - . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle
- 25 contient de 6 à 20 atomes de carbone.

Les adjuvants de détergence ("builders") améliorant les propriétés des agents tensioactifs, peuvent être mis en œuvre en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, adjuvants de détergence tels que :

30 Adjuvants de détergence inorganiques

- . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- . les tetraborates ou les précurseurs de borates ;
- . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport SiO₂/Na₂O de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839 ;
- . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux ;

- . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868 ;
- . les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée.

Adjuvants de détergence organiques

- . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates...) ;
- . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que :
 - les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels) ;
 - les éthers hydroxypolycarboxylates ;
 - l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels ;
 - les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates) ;
 - les acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates) ;
 - les esters polyacétals carboxyliques ;
 - l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels ;
 - les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique ;
 - les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés.

La formulation détergente peut comprendre en outre au moins un agent de blanchiment libérant de l'oxygène comprenant un percomposé, de préférence un persel.

- Ledit agent de blanchiment peut être présent en une quantité correspondant à environ 1 à 30%, de préférence de 4 à 20% en poids par rapport à la formulation détergente.

- Comme exemples de percomposés susceptibles d'être utilisés comme agents de blanchiment, il convient de citer notamment les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté ; les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium.

Les agents de blanchiment préférés sont le perborate de sodium, mono- ou tétrahydraté et/ou le carbonate de sodium peroxyhydraté.

Lesdits agents sont généralement associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique, en une
5 quantité correspondant à environ 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport à la formulation détergente. Parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tétraacétyléthylènediamine, la tétraacétylméthylènediamine, le tétraacétylglycoluryle, le p-acétoxybenzènesulfonate de sodium, le pentaacétylglucose, l'octaacétyllactose.

10 Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées.

La formulation détergente peut comprendre en outre des agents anti-salissure ("soil release"), anti-redéposition, chélatants, dispersants, de
15 fluorescence, supprimeurs de mousse, adoucissants, des enzymes et autres additifs divers.

Agents anti-salissures

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et plus préférentiellement de l'ordre de 0,2-3% en
20 poids.

On peut citer plus particulièrement les agents tels que :

- les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ;
- 25 · les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048) ;
- les alcools polyvinyliques ;
- les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport
30 molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate/ (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5 000, de préférence de l'ordre de 600 à 5 000 (US-A-3 959 230,
35 US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2-propylènediol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451) ;

- . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896) ;
- . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399).

Agents anti-redéposition.

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités généralement d'environ 0,01-10% en poids pour une formulation détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une formulation détergente liquide.

On peut citer notamment les agents tels que :

- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984) ;
- . la carboxyméthylcellulose ;
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol_____ (FR-A-2 236 926) ;
- . les polyvinylpyrrolidones.

20 Agents chélatants

Les agents chélatants du fer et du magnésium, peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids.

On peut mentionner entre autres :

- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyléthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates ;
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris-(méthylèneposphonates) ;
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxy-disulfobenzènes.

Agents dispersants polymériques.

30 Ils peuvent être présents en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

- . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères

d'acide arylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915),

les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1 000 à 50 000.

Agents de fluorescence (brighteners).

5 Ils peuvent être présents en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que : les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York -1982).

10 Agents supprimeurs de mousses.

Ils peuvent être présents en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que :

les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras ;

15 les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires ;

les N-alkylaminotriazines ;

les monostéarylphosphates, les monostéarylalcoolphosphates ;

les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec

20 des particules de silice.

Agents adoucissants

Ils peuvent être présents en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles.

Enzymes

25 Elles peuvent être présentes en une quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active/g de formulation détergente, enzymes telles que :

les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868).

30 Autres additifs

On peut citer entre autres :

des agents tampons,

des parfums,

des pigments.

35 La formulation détergente peut être mise en œuvre, notamment en lavage, à raison de 0,5 g/l à 20 g/l, de préférence de 2 g/l à 10 g/l pour réaliser des opérations de lavage à une température de l'ordre de 25 à 90°C.

Un deuxième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en une formulation aqueuse liquide de rinçage et/ou d'adoucissage du linge.

5 Celle-ci peut être mise en œuvre à raison de 0,2 à 10 g/l, de préférence de 2 à 10 g/l.

A côté du polysaccharide anionique, peuvent être présents d'autres constituants du type

- 10 - associations d'agents tensioactifs cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate, chlorure de dialkyldiméthylammonium, chlorure d'alkylbenzyl diméthylammonium, sulfate de méthyle et d'alkylimidazolinium, sulfate de méthyle et de méthyl-bis(alkylamidoéthyl)-2 - hydroxyéthylammonium...) en quantité pouvant aller de 3 à 50%, de préférence de 4 à 30% de ladite formulation éventuellement associés à des
- 15 tensioactifs non ioniques (alcools gras éthoxylés, alkylphénols éthoxylés ...) en quantité pouvant aller jusqu'à 3% ;
- azurants optiques (0,1 à 0,2%);
- éventuellement agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone, polyvinylloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à
- 20 15%)
- colorants,
- parfums,
- solvants, notamment des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, éthylèneglycol, glycérine)
- 25 - limiteurs de mousse.

Un troisième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en un additif de séchage du linge dans une machine séchante appropriée.

Ledit additif comprend un support solide flexible constitué par exemple par

30 une bande de textile tissé ou non-tissé, une feuille de cellulose, imprégnée dudit polysaccharide anionique ; ledit additif est introduit au séchage dans le linge humide à sécher à une température de l'ordre de 50 à 80°C pendant 10 à 60 minutes.

Ledit additif peut en outre comprendre des agents adoucissants cationiques

35 (jusqu'à 99%) et des agents anti-transfert de couleurs (jusqu'à 80%) tels que ceux mentionnés ci-dessus.

Un quatrième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en une formulation de repassage qui peut être pulvérisée directement sur le linge sec avant l'opération de repassage.

Ladite formulation peut en outre contenir des polymères à base de silicone (de 0,2 à 5%), des agents tensioactifs non-ioniques (de 0,5 à 5%) ou anioniques (de 0,5 à 5%), des parfums (0,1 à 3%), des dérivés celluloses (0,1 à 3%) comme l'amidon ; la pulvérisation de ladite formulation sur le linge permet de faciliter le repassage et de limiter le froissage du linge au porté.

Un cinquième mode de mise en œuvre de la composition de soin de l'invention, consiste en un additif de lavage ("prespotter") se présentant sous forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse ou d'un solide (bâton).

A côté du polysaccharide anionique peuvent être présents d'autres constituants du type

- tensioactifs anioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité d'au moins 5% du poids de la composition
- tensioactifs non-ioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité pouvant aller de 15% à 40% du poids de la composition
- des hydrocarbures aliphatiques, en quantité pouvant aller de 5% à 20% du poids de la composition.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Le polysaccharide anionique mis en œuvre dans les exemples suivants est un carboxyméthyle guar présentant un degré de substitution de 1,6 et une masse molaire en poids de 1 400 000 déterminée comme suit par chromatographie par exclusion de taille.

La mesure est effectuée dans l'eau à pH 9-10 contenant 0.1 M de LiCl et 2/10000 de N_3Na . Les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes :

- Colonnes chromatographiques : 3 colonnes Shodex SB806HQ 30cm, 5 μm
- Injecteur-pompe : pompe JASCO
- Détecteur : Réfractomètre RI Waters 410 Sensibilité 8, diffusion de lumières MALLS Wyatt; Laser He 633nm
- Débit : 0.8 ml/mn.

La solution injectée (200 μl) contient environ 0,5% en poids de polysaccharide anionique. La masse moléculaire en poids est établie directement sans calibration à l'aide des valeurs de diffusion de la lumière extrapolées à angle nul ; ces valeurs sont proportionnelles à $C_x M_x (dn/dc)^2$.

- C correspond à la concentration en polysaccharide
 - M correspond à la masse moléculaire en poids
 - n correspond à l'indice optique de la solution
 - c correspond à la concentration en polysaccharide
- 5 - le rapport dn/dc est ici égal à 0,140

Exemple 1

Formulation détergente

Formulation	(A) avec P	(B) couleur sans P	(C) sans P
Constituants	% en poids	% en poids	% en poids
NaTPP	40		
Zéolite 4A	0	25	25
Silicate 2 SiO ₂ , Na ₂ O	5	5	5
Carbonate de sodium	5	15	15
Copolymère acrylate / maléate Sokalan CP5 (BASF)	0	5	5
Sulfate de sodium	8	21	8
CMC blanose 7MXF (HERCULES)	1	1	1
Perborate monohydraté	15	0	15
TAED granulé	5	0	5
Tensioactif anionique Laurylbenzène sulfate (Nansa)	6	8	6
Tensioactif non ionique Symperonic A3 (alcool éthoxylé 3 OE_ - ICI)	3	5	3
Tensioactif non ionique Symperonic A9 (alcool éthoxylé 9 OE_ ICI)	9	11	9
Enzymes (espérases, amylases, cellulase, protéase)	0,5	0,5	0,5
Parfums	1	1	1
Polysaccharide anionique (% en sec)	1,0	1,0	1,0
Polyvinylpyrrolidone	0	1	0
Copolyester sulfoné antisalissure REPEL O TEX PF 594 de Rhodia	0,5	0,5	0,5

- 10 On réalise une opération de lavage dans un appareil de laboratoire Tergotomètre bien connu dans la profession des formulateurs de compositions détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur, mais grâce à la présence de

6 pots de lavage, il permet de réaliser des séries d'essais simultanés avec une économie de temps appréciable.

On découpe des éprouvettes de coton désapprêté de dimensions 25 x 25 cm.

- 5 Les éprouvettes de coton sont d'abord repassées afin d'avoir toutes le même niveau de froissage avant lavage.

Elles sont ensuite lavées à l'aide de la formulation détergente ci-dessus contenant le polysaccharide anionique et rincées 1 fois, dans les conditions suivantes :

- 10 - nombre d'éprouvettes par pot du Tergotomètre : 2
 - volume d'eau : 1 litre
 - eau de dureté française 30°TH obtenue par dilution appropriée d'eau minérale de marque Contrexéville®
 - concentration en lessive : 5 g/l
 15 - température de lavage : 40°C
 - durée du lavage : 20_min
 - vitesse d'agitation du Tergotomètre : 100 RPM
 - rinçage à l'eau froide (environ 30°TH)
 - durée de rinçage : 5 minutes
 20 Les éprouvettes sont ensuite froissées sous une presse de 3kg pendant 20 secondes, puis mises à sécher verticalement pendant une nuit.

La même opération est réalisée à l'aide de la même formulation détergente mais exempte de polysaccharide anionique.

- 25 On réalise ensuite une photographie numérique en couleur des éprouvettes sèches, qui est ensuite transformée en 256 niveaux de gris (échelle de gris de 0 à 255).

On compte le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris.

Pour chaque histogramme obtenu, on mesure l'écart type σ de la distribution du niveau de gris.

- 30 σ_1 correspond à l'écart type obtenu avec la formulation détergente ne renfermant pas de polysaccharide anionique.

σ_2 correspond à l'écart type obtenu avec la formulation détergente renfermant le polysaccharide anionique.

La valeur de performance est donnée par l'équation $-\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$

- 35 Les valeurs de performance obtenues sont les suivantes :

Formulation	(A)	(B)	(C)
$-\Delta\sigma$	3,5	4	4,5

Ces valeurs positives de $-\Delta\sigma$ sont représentatives d'une propriété d'antifroissage apportée par la formulation détergente comprenant le polysaccharide anionique selon l'invention.

5 Exemple 2

Formulation de rinçage/adoucissage

Constituants	% en poids
Tensioactif cationique : Chlorure de ditallowdimethylammonium	5%
Parfum	1%
HCl pour obtenir un pH = 3	0,2%
polysaccharide anionique (% en sec)	2%

Exemple 3

10 MESURE DE LA PROTECTION DES COULEURS

PRINCIPE

Il consiste à effectuer, dans des conditions définies, 10 lavages d'un échantillonnage de plusieurs tissus colorés en coton. L'efficacité de protection des couleurs est testée en lave linge automatisé. L'évaluation proprement dite s'effectue par une mesure de réflectance. Les tissus sont examinés avant et après 10 lavages. La variation de couleur ainsi enregistrée (ΔE^*) constitue la perte de couleur sur chaque type de tissu.

APPAREILLAGES - RÉACTIFS

- * Lave linge automatisé AEG Lavamat 2050 Turbo :
- 20 Lave linge commercial à hublot frontal - cycles de lavage à 40°C - volume d'eau au lavage : 13 litres
Programme enregistré : 10 cycles de lavage
- * Réflectomètre LUC100 - Dr Lange :
- Il s'agit d'un appareil de réflectance utilisé pour mesurer les couleurs des tissus avant et après lavage.
- 25 * 6 Torchons : en coton écru référencé 402MBLI (provenance D. PORTHAULT SA)
- * 4 Serviettes (comme ballast) : Serviette éponge en coton blanc bouclettes 500 g/m² (provenance D. PORTHAULT SA)

- * Echantillonnage de 5 différents tissus commerciaux colorés
 - . coton tissé rose
 - . coton tissé violet
 - . coton tissé bleu
 - 5 . coton tissé vert
 - . coton tissé orange

MODE OPERATOIRE

Conditions de lavage :

- | | | |
|----|-------------------------------------|---|
| | Température de lavage : | 40°C |
| 10 | Durée : | environ 67 mn |
| | Nombre de lavage : | 10 |
| | Charge de linge : | 3 kg en sec (4 serviettes + 6 torchons +
tissus colorés) |
| | Volume du bain : | 13 litres \pm 1 litre |
| 15 | Dureté de l'eau : | environ 23°TH français |
| | Concentration formule lessivienne : | 5 \pm 0,1g/l |

Mode opératoire : 5 étapes

- . Mesure de couleur des éprouvettes de tissus neufs
- . Couture des éprouvettes de tissus colorés sur les torchons afin d'éviter
- 20 l'effilochage au cours des lavages successifs
- . réalisation des 10 lavages sans séchage entre les cycles
- . séchage à l'air libre
- . mesure de couleurs sur les tissus lavés

Les couleurs sont mesurées sur réflectomètre LUCI100 :

- 25 Le système de mesure utilisé est le CIE-L* a* b* (DIN6174, CIE-LAB 1976).

Il se décompose comme suit :

L* correspond au degré de blanc sur une échelle blanc - noir.

L*=100 pour une éprouvette blanche

L*=0 pour une éprouvette noire

- 30 a* situe la couleur dans une gamme allant du vert au rouge.

a* \geq 0 la couleur tire sur le rouge.

a* \leq 0 la couleur tire sur le vert

b* situe la couleur dans une gamme allant du jaune au bleu.

b* \geq 0 la couleur tire sur le jaune.

- 35 b* \leq 0 la couleur tire sur le bleu.

Chaque éprouvette de tissu est mesurée en 5 points différents (un au centre et un à chaque coin) et la moyenne des composantes L*, a* et b* est calculée.

EXPLOITATION DES RÉSULTATS :

Le réflectomètre est équipé d'un logiciel qui calcule indirectement le ΔE^* à partir des données enregistrées précédemment. Cette valeur correspond à la variation de couleur enregistrée sur le tissu après lavage et est exprimée comme suit :

$$5 \quad \Delta L^* = L^* \text{ après lavage} - L^* \text{ avant lavage}$$

$$\Delta a^* = a^* \text{ après lavage} - a^* \text{ avant lavage}$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ après lavage} - b^* \text{ avant lavage}$$

La perte de couleur pour chaque tissu est alors donnée par l'expression suivante :

$$10 \quad \Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

La performance du polysaccharide par rapport à la référence est mesurée comme la différence de ΔE^* entre les formules sans et avec polysaccharide.

La perte de couleur cumulée est calculée comme la somme des pertes de couleurs des tissus colorés.

- 15 On prépare une formulation détergente (F) par addition de 1 partie de polysaccharide anionique à 100 parties de la composition (C) ci-dessous (exprimée en parties en poids) :

lauryl alkyl benzène sulfonate de sodium	19,2
Nabion 15 de Rhodia (cogranulés de silicate de sodium et de carbonate de calcium)	48,6
carbonate de sodium	10,3
sulfate de sodium	13,5
Sokalan CP5	6,4
Phosphonate Dequest 2016	2

Cette formulation (F) et la composition sans polysaccharide anionique (C) sont testées comme ci-dessus décrit .

- 20 Les résultats obtenus sont les suivants :

tissu	(C)	(F)	Performance
rose	20.20	12.21	7.99
violet	21.84	15.79	6.05
bleu	2.56	1.56	1.00
vert	10.99	9.04	1.95
Orange	3.60	2.59	1.01
perte de couleur cumulée ΔE	59,19	41,19	18

Ces résultats montrent que la présence de polysaccharide anionique dans la formulation (F) permet d'améliorer considérablement la protection des couleurs.

REVENDEICATIONS

- 1) Composition pour le soin des articles en fibres textiles, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polysaccharide anionique de masse molaire en poids supérieure à 250 000, de préférence supérieure à 500 000, dont le squelette natif est un polysaccharide formé

* d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes

* et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou anhydrohexose neutre ou anionique

les unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses dudit polysaccharide anionique étant substituées ou modifiées par au moins un groupe anionique ou anionisable au pH d'utilisation de ladite composition,

le degré de substitution ou de modification DSI des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses par ledit ou lesdits groupes anioniques ou anionisables allant de 0,1 à moins de 3, de préférence de 0,2 à 2,5.

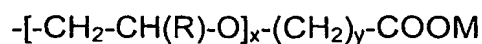
- 2) Composition selon la revendication 1), caractérisée en ce que les groupes ioniques ou ionisables sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-.

- 3) Composition selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que les groupes ioniques ou ionisables contiennent une ou plusieurs fonctions carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate, phosphonate.

- 4) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que les groupes ioniques ou ionisables ont pour formule



ou



où :

R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

x est un nombre entier allant de 0 à 5

y est un nombre entier allant de 0 à 5

M représente un métal alcalin.

- 5) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que les groupes ioniques ou ionisables sont des groupements carboxy -COO⁻Na⁺ liés directement à un atome de carbone du squelette sucre, carboxy méthyle (sel de sodium) -CH₂-COO⁻Na⁺ liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-.
- 6) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que ledit polysaccharide anionique présente en outre au moins un groupe non-ionique.
- 7) Composition selon la revendication 6), caractérisée en ce que les groupes non-ioniques sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-.
- 8) Composition selon la revendication 6) ou 7), caractérisée en ce que les groupes non-ioniques ont pour formule :
- $$\bullet - [-CH_2-CH(R)-O]_x-R^1$$
- où :
- R est un atome d'hydrogène ou radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone
- x est un nombre entier allant de 0 à 5
- R¹ représente
- un atome d'hydrogène
 - un radical alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome oxygène et/ou azote, cycloalkyle, aryle, arylalkyle, contenant de 6 à 12 atomes de carbone
 - un radical -(CH₂)_y-COOR²
 - un radical -(CH₂)_y-CN
 - un radical -(CH₂)_y-CONHR₂
- R² représentant un radical alkyle, aryle ou arylalkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone,
- et y est un nombre entier allant de 0 à 5
- $$\bullet -CO-NH-R^1$$
- R¹ ayant la définition donnée ci-dessus,
- lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-

- 9) Composition selon l'une quelconque des revendications 6) à 8), caractérisée en ce que lesdits groupes non-ioniques sont des groupements
- 5 . méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle, phényle, benzyle, liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison éther, ester, amide ou uréthane, . cyanoéthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-.
- 10 10) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisée en ce que les unités hexoses (semblables ou différentes) de la chaîne principale du squelette natif sont des unités D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose.
- 15 11) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce que les unités pentoses et/ou hexoses (semblables ou différentes) neutres ou anioniques des ramifications du squelette natif sont des unités D-xylose, L- ou D-arabinose, D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose, acide D-glucuronique, acide D-galacturonique, acide D-mannuronique.
- 20
- 12) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisée en ce que ledit squelette natif est un galactomannane, galactoglucomannane, xyloglucane, une gomme xanthane, un
- 25 scleroglucane, les succinoglycanes, un rhamsan, une gomme welan.
- 13) Composition selon la revendication 12), caractérisée en ce que ledit squelette natif est un galactomannane.
- 30 14) Composition selon la revendication 13), caractérisée en ce que ledit polysaccharide anionique est un carboxyméthyle galactomannane ou un carboxyméthyle hydroxypropyle galactomannane.
- 35 15) Composition selon la revendication 14), caractérisée en ce que ledit polysaccharide anionique est un carboxyméthyle guar ou un carboxyméthyle hydroxypropyle guar.

- 16) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 15) caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme
- * d'un solide, d'une dispersion ou d'une solution aqueuse concentrée, mis en contact avec le linge à traiter, après dilution dans l'eau ;
 - 5 * d'une dispersion ou d'une solution aqueuse concentrée préalablement déposée sur le linge sec à traiter avant dilution dans l'eau ;
 - * d'une dispersion ou d'une solution aqueuse à déposer directement sur le linge sec à traiter sans dilution ou d'un support solide comprenant ledit polysaccharide anionique, à appliquer directement sur le linge sec à traiter ;
 - 10 * ou d'un support solide insoluble comprenant ledit polysaccharide anionique mis en contact directement avec le linge à traiter à l'état humide.
- 15 17) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 16), caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,05 à 10% dudit polysaccharide anionique exprimé en sec.
- 18) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 17), caractérisée en ce que ladite composition est
- une formulation détergente solide ou liquide comprenant de 0,05 à 5%, de préférence de 0,1 à 3% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
 - une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide comprenant de 0,05 à 3%, de préférence de 0,1 à 2% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
 - un matériau solide, textile notamment, comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, destiné à être mis en contact avec du linge humide dans un sèche-linge ;
 - une formulation aqueuse de repassage comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec ;
 - 35 - un additif de lavage comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, destiné à être déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage à

l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit polysaccharide anionique.

- 5 19) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 18), caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent tensioactif et/ou un additif de détergence et/ou de rinçage et/ou d'adoucissage des articles en fibres textiles et/ou un support solide dudit polysaccharide anionique.
- 10 20) Procédé pour soigner les articles en fibres textiles, par traitement desdits articles, en milieu aqueux ou humide, à l'aide d'une composition faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 19).
- 15 21) Procédé selon la revendication 20), caractérisé en ce que lesdits articles contiennent au moins 35% en poids de coton, coloré de préférence.
- 22) Utilisation, dans une composition pour soigner les articles en fibres textiles, d'au moins un polysaccharide anionique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1) à 15).
- 20 23) Utilisation selon la revendication 22), caractérisée en ce que ladite composition est
- une formulation détergente solide ou liquide comprenant de 0,05 à 5%, de préférence de 0,1 à 3% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
 - 25 - une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide comprenant de 0,05 à 3%, de préférence de 0,1 à 2% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
 - 30 - un matériau solide, textile notamment, comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, destiné à être mis en contact avec du linge humide dans un sèche-linge ;
 - une formulation aqueuse de repassage comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec ;
 - 35 - un additif de lavage comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit polysaccharide anionique, exprimé en sec, destiné à être déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage à

l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit polysaccharide anionique.

- 5 24) Utilisation selon la revendication 22) ou 23), caractérisée en ce que lesdits articles contiennent au moins 35% en poids de coton, coloré de préférence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A A	US 5 612 475 A (MIEMIETZ HANS P ET AL) 18 March 1997 (1997-03-18) claims; examples A1,A2 --- EP 0 290 740 A (DIAMALT AG) 17 November 1988 (1988-11-17) claims; examples --- EP 0 072 971 A (KALI CHEMIE AG) 2 March 1983 (1983-03-02) page 5, paragraph 2 table 3 claims 1,10 --- -/--	1-7, 10-15,17 16,18, 20-24 1-7, 10-18, 20-24 1-7, 10-20, 22,23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2002

Date of mailing of the international search report

06/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 405 414 A (PEDERSEN GITTE ET AL) 11 April 1995 (1995-04-11) column 2, line 8-22 claims 1-8; examples -----	1-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0082, no. 51 & JP 59 128324 A (MITSUBISHI ACETATE KK), 24 July 1984 (1984-07-24) abstract -----	1
A	DATABASE WPI Week 199617 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-167424 XP002164615 & JP 08 048999 A (NISSHIN OIL MILLS LTD), 20 February 1996 (1996-02-20) abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5612475	A	18-03-1997	DE 4321016 A1	05-01-1995
			DE 59402765 D1	19-06-1997
			WO 9500696 A1	05-01-1995
			EP 0705357 A1	10-04-1996
			ES 2101547 T3	01-07-1997
			JP 8511832 T	10-12-1996
EP 0290740	A	17-11-1988	DE 3709698 C1	27-10-1988
			AT 67252 T	15-09-1991
			DE 3864734 D1	17-10-1991
			EP 0290740 A2	17-11-1988
			GR 3003243 T3	17-02-1993
EP 0072971	A	02-03-1983	DE 3133317 A1	10-03-1983
			AT 11764 T	15-02-1985
			DE 3262332 D1	28-03-1985
			EP 0072971 A2	02-03-1983
US 5405414	A	11-04-1995	DE 69200846 D1	19-01-1995
			DE 69200846 T2	18-05-1995
			EP 0576526 A1	05-01-1994
			JP 6506027 T	07-07-1994
			AT 115206 T	15-12-1994
			WO 9216685 A1	01-10-1992
JP 59128324	A	24-07-1984	ES 2067331 T3	16-03-1995
JP 59128324	A	24-07-1984	JP 1774100 C	14-07-1993
			JP 4065801 B	21-10-1992
JP 8048999	A	20-02-1996	JP 2837360 B2	16-12-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/03210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C11D3/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 5 612 475 A (MIEMIETZ HANS P ET AL) 18 mars 1997 (1997-03-18) revendications; exemples A1,A2	1-7, 10-15,17 16,18, 20-24
A	EP 0 290 740 A (DIAMALT AG) 17 novembre 1988 (1988-11-17) revendications; exemples	1-7, 10-18, 20-24
A	EP 0 072 971 A (KALI CHEMIE AG) 2 mars 1983 (1983-03-02) page 5, alinéa 2 tableau 3 revendications 1,10	1-7, 10-20, 22,23
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 janvier 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/02/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/03210

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 405 414 A (PEDERSEN GITTE ET AL) 11 avril 1995 (1995-04-11) colonne 2, ligne 8-22 revendications 1-8; exemples ----	1-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0082, no. 51 & JP 59 128324 A (MITSUBISHI ACETATE KK), 24 juillet 1984 (1984-07-24) abrégé ----	1
A	DATABASE WPI Week 199617 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-167424 XP002164615 & JP 08 048999 A (NISSHIN OIL MILLS LTD), 20 février 1996 (1996-02-20) abrégé -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/03210

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5612475	A	18-03-1997	DE 4321016 A1	05-01-1995
			DE 59402765 D1	19-06-1997
			WO 9500696 A1	05-01-1995
			EP 0705357 A1	10-04-1996
			ES 2101547 T3	01-07-1997
			JP 8511832 T	10-12-1996
EP 0290740	A	17-11-1988	DE 3709698 C1	27-10-1988
			AT 67252 T	15-09-1991
			DE 3864734 D1	17-10-1991
			EP 0290740 A2	17-11-1988
			GR 3003243 T3	17-02-1993
EP 0072971	A	02-03-1983	DE 3133317 A1	10-03-1983
			AT 11764 T	15-02-1985
			DE 3262332 D1	28-03-1985
			EP 0072971 A2	02-03-1983
US 5405414	A	11-04-1995	DE 69200846 D1	19-01-1995
			DE 69200846 T2	18-05-1995
			EP 0576526 A1	05-01-1994
			JP 6506027 T	07-07-1994
			AT 115206 T	15-12-1994
			WO 9216685 A1	01-10-1992
			ES 2067331 T3	16-03-1995
JP 59128324	A	24-07-1984	JP 1774100 C	14-07-1993
			JP 4065801 B	21-10-1992
JP 8048999	A	20-02-1996	JP 2837360 B2	16-12-1998